



DEUTSCHES
PATENTAMT

②1 Aktenzeichen: P 33 19 430.0
②2 Anmeldetag: 28. 5. 83
④3 Offenlegungstag: 29. 11. 84

DE 33 19 430 A 1

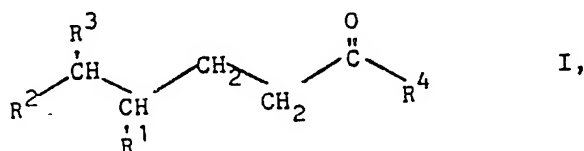
⑦1 Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:
Gramlich, Walter, Dr., 6803 Edingen, DE; Hoffmann,
Werner, Dr., 6708 Neuhofen, DE; Hupfer, Leopold,
Dr., 6701 Friedelsheim, DE; Merger, Franz, Dr., 6710
Frankenthal, DE; Pätsch, Jürgen, Dr., 6706
Wachenheim, DE

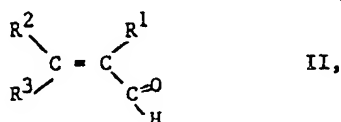
Behördensigntum

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Ketonen

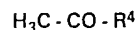
Verfahren zur Herstellung von Ketonen der Formel



in der R¹, R² und R³ Wasserstoffatome, Alkylgruppen, Arylgruppen, Cycloalkylgruppen oder heterocyclische Reste bedeuten, R⁴ die gleiche Bedeutung hat, jedoch nicht für ein Wasserstoffatom steht, durch einstufige Umsetzung von Aldehyden der Formel



mit Ketonen der Formel



bei höherer Temperatur in Gegenwart von Wasserstoff und

eines Katalysatorsystems, das einerseits ein Oxid oder Phosphat der seltenen Erdmetalle, des Magnesiums, Aluminiums, Zinks oder Titans, und andererseits ein Metall der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente enthält.

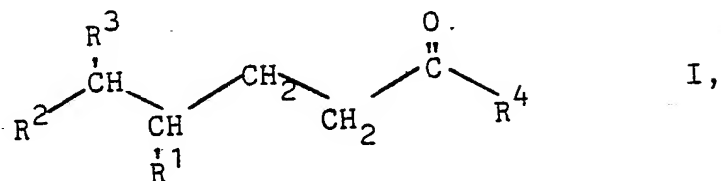
DE 33 19 430 A 1

3319430

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ketonen der Formel

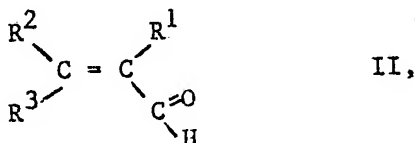
05



10

in der R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoffatome, Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen, die durch Alkoxy- oder Arylgruppen substituiert sein können, Arylgruppen, Cycloalkylgruppen oder heterocyclische Reste mit 6 bis 20 C-Atomen, die durch Alkylgruppen substituiert sein können, bedeuten, R^4 die gleiche Bedeutung hat, jedoch nicht für ein Wasserstoffatom steht, und R^1 und R^2 auch Reste sein können, die mit den C-Atomen an die sie gebunden sind, einen cycloaliphatischen oder heterocyclischen Ring bilden, dadurch gekennzeichnet, daß man Aldehyde der Formel

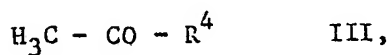
20



25

in der R^1 , R^2 und R^3 die obengenannte Bedeutung haben, mit Ketonen der Formel

30



35

in der R^4 die obengenannte Bedeutung hat, bei höherer Temperatur und in einer Stufe in Gegenwart von Wasserstoff und eines Katalysatorsystems, das einerseits ein Oxid oder Phosphat der seltenen Erdmetalle, des Magnesiums, Aluminiums, Zinks oder Titans, und andererseits ein Metall der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente enthält, umsetzt.

40

Lex

- 05 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Trägerkatalysator verwendet, der einerseits ein Oxid der seltenen Erdmetalle, des Magnesiums, Aluminiums, Zinks oder Titans und andererseits ein Metall der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente auf einem inerten Träger enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Temperaturen von 100 bis 280°C vornimmt.

Verfahren zur Herstellung von Ketonen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ketonen durch Umsetzung eines ungesättigten Aldehyds mit einem Keton und Wasserstoff an 05 einem Katalysatorsystem.

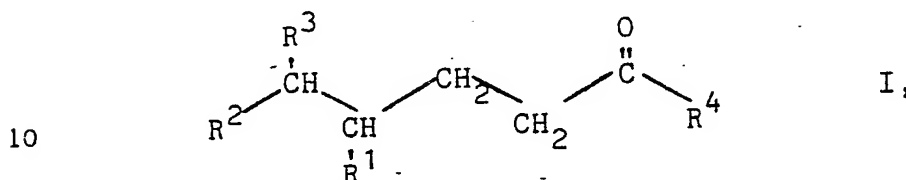
Bekanntlich lassen sich ungesättigte Aldehyde in Gegenwart heterogener Katalysatoren unter Absättigung einer CC-Doppelbindung zu gesättigten Aldehyden hydrieren. Ferner ist bekannt, daß man die Dimerisierung von 10 Ketonen, wie Aceton oder die Dimerisierung von Aldehyden unter hydrierenden Bedingungen in einem Verfahrensschritt so durchführen kann, daß eine gesättigte höhere Carbonylverbindung erhalten wird. Bei diesen, z.B. in den deutschen Offenlegungsschriften 2 023 512 und 2 022 365, den deutschen Auslegeschriften 1 238 453 und 1 936 203 und der US-PS 3 379 766 15 beschriebenen Verfahren werden wegen der dadurch bedingten einfachen Reaktionsführung Festbettkatalysatoren bevorzugt. Es werden sowohl Reaktionen in der Gasphase als auch in der Flüssigphase beschrieben, wobei eine Umsetzung in der flüssigen Phase wegen der hierbei erreichbaren längeren Kontaktstandzeiten zu bevorzugen ist, insbesondere dann, wenn teure Katalysatoren, wie solche mit Edelmetallkomponenten, verwendet werden. 20

In der DE-OS 2 615 308 wird die Umsetzung von gesättigten aliphatischen oder aromatischen Aldehyden mit Methylketonen in Gegenwart eines Katalysatorsystems beschrieben, das einerseits ein Oxid der seltenen Erdmetalle 25 und andererseits ein oder mehrere Metalle der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente enthält. Die nach diesem Verfahren erhältlichen Ketone sind, insbesondere dann, wenn man von verzweigten aliphatischen Aldehyden ausgeht, gesuchte Lösungsmittel für Lacke sowie begehrte Riechstoffe oder Riechstoffvorprodukte. Von Nachteil ist es, daß die dazu benötigten verzweigten aliphatischen Aldehyde oft sehr schwer zugänglich 30 sind. In den meisten Fällen werden sie durch Hydroformylierung der entsprechend substituierten Alkene hergestellt. Die Hydroformylierung läßt sich aber nicht völlig regioselektiv durchführen, und die entstandenen diastereomeren Aldehyde sind meist nur sehr schwierig zu reinigen. Erschwerend kommt noch hinzu, daß das in die Hydroformylierung einzusetzende Alken häufig ebenso stereochemisch uneinheitlich ist und als Diastereomerengemisch vorliegt. 35

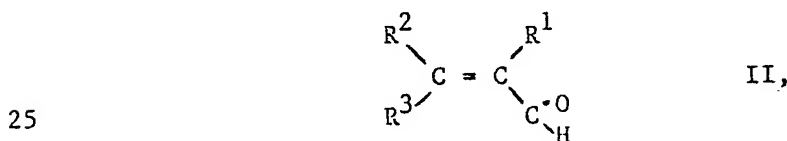
Um stereochemisch einheitliche, verzweigte Aldehyde zu erhalten, empfiehlt es sich deshalb häufig, diese über die Stufe der α,β -ungesättigten Aldehyde durch katalytische Hydrierung zu synthetisieren. Stereochemisch einheitliche α,β -ungesättigte Aldehyde lassen sich z. B. aus gesättig-

ten Aldehyden durch Aldolkondensation mit Formaldehyd nach bekannten Verfahren (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 7/1, Seiten 89 bis 92) herstellen.

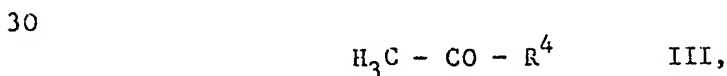
05 Es wurde nun gefunden, daß man Ketone der Formel



in der R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoffatome, Alkylgruppen mit 1 bis 10 C-Atomen, die durch Alkoxy- oder Arylgruppen substituiert sein können, Arylgruppen, Cycloalkylgruppen oder heterocyclische Reste mit 6 bis 20 C-Atomen, die durch Alkylgruppen substituiert sein können, bedeuten, R^4 die gleiche Bedeutung hat, jedoch nicht für ein Wasserstoffatom steht und R^1 und R^2 auch Reste sein können, die mit den C-Atomen an die sie gebunden sind, einen cycloaliphatischen oder heterocyclischen Ring bilden, vorteilhaft dadurch herstellen kann, daß man Aldehyde der Formel



in der R^1 , R^2 und R^3 die obengenannte Bedeutung haben, mit Ketonen der Formel



in der R^4 die obengenannte Bedeutung hat, bei höherer Temperatur und in einer Stufe in Gegenwart von Wasserstoff und eines Katalysatorsystems, das einerseits ein Oxid oder Phosphat der seltenen Erdmetalle, des Magnesiums, Aluminiums, Zinks oder Titans, und andererseits ein Metall der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente enthält, umsetzt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man aus den α, β -ungesättigten Aldehyden und den Ketonen überraschenderweise die gewünschten höheren Ketone, ohne daß in merklichem Ausmaß Nebenreaktionen eintreten. Aufgrund der großen Reaktionsfähigkeit der α, β -ungesättigten Aldehyde (Ullmann,

Encyclopädie der technischen Chemie 4. Auflage, Band 7 [1974] Seiten 74 und 132) war zu erwarten, daß unter den Reaktionsbedingungen Nebenreaktionen auftreten würden, wie

- 05 1. Polymerisationsreaktionen (Ullmann, Encyclopädie der technischen Chemie 4. Auflage, Band 7, Seite 74),
2. [4 + 2]-Cycloadditionsreaktionen (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band VII/1, Seite 130) zu substituierten Dihydropyranen,
- 10 3. Michael-Additionen des CH-aciden Methylketons an die α, β -ungesättigte Doppelbindung (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band VII/1, Seite 96),
4. Homoaldolreaktionen zwischen zwei Molekülen der Methylketonkomponente (DE-AS 1 238 453),
- 15 5. Decarbonylierungsreaktionen der eingesetzten Aldehyde (vgl. J. Org. Chemistry 24, Seite 1369 [1959]).

Außerdem mußte es überraschen, daß trotz der für die einstufige Umsetzung erforderlichen hohen Wasserstoffzudosierung die beiden Partialhydrierungen, insbesondere die des α, β -ungesättigten Aldehyds, selektiv und ohne nennenswerte Weiterhydrierung unter Bildung von Alkoholen ablaufen. Durch Maßnahmen, wie sie bei der Hydrierung α, β -ungesättigter Aldehyde normalerweise üblich sind, wie das Arbeiten bei niedrigen Temperaturen (vgl. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band VII/1, Seite 389) und die Empfehlung, die Partialhydrierung nach Aufnahme von einem Mol Wasserstoff abubrechen, war das Verfahren der Erfindung nicht zu verwirklichen.

In den Aldehyden der Formel II und den Ketonen der Formel III bedeuten die Reste R^1 , R^2 und R^3 vorzugsweise Wasserstoffatome, verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 10, insbesondere 1 bis 5 C-Atomen oder Arylgruppen. R^4 kann für eine der genannten Gruppen stehen, kann aber kein Wasserstoffatom bedeuten. R^1 und R^2 können außerdem auch Reste sein, die mit den C-Atomen, an die sie gebunden sind, einen cycloaliphatischen oder heterocyclischen Ring mit 5 bis 8 C-Atomen, wie einen Cyclohexen- oder einen Dihydropyranring bilden.

Als Aldehyde der Formel II seien beispielsweise genannt:

Acrolein (Propenal), Methacrolein, 2-Ethylpropenal, Crotonaldehyd, 2-Pentenal, 2-Ethyl-2-hexenal, Zimtaldehyd, Cyclohexencarbaldehyd und 5,6-Dihydropyran-2-carbaldehyd. Als Ketone der Formel III lassen sich beispielsweise Aceton, 2-Butanon, Acetophenon und Methyl-cyclohexylketon verwenden.

Nach dem neuen Verfahren werden die Aldehyde mit den Ketonen in einer Stufe, z.B. bei Temperaturen zwischen 100 und 280°C, vorzugsweise bei 150 bis 230°C, in Gegenwart von Wasserstoff und dem Katalysatorsystem umgesetzt. Zweckmäßig arbeitet man bei Drücken von 10 bis 60 bar, vorzugsweise 20 bis 40 bar. Gegebenenfalls arbeitet man in Gegenwart eines Stabilisators. Als Stabilisatoren für die α,β -ungesättigten Aldehyde haben sich z.B. Hydrochinon und Hydrochinonmonomethylether bewährt, wobei ppm-Mengen ausreichen.

- 10 Das erfindungsgemäß verwendete Katalysatorsystem enthält einerseits ein Oxid oder Phosphat der seltenen Erdmetalle, des Magnesiums, Aluminiums, Zinks oder Titans und andererseits ein oder mehrere Metalle der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente. Als Oxide der seltenen Erdmetalle, die man auch im Gemisch anwenden kann, werden bevorzugt Lanthanoxid (La_2O_3), Ceroxid (CeO_2), Praseodymoxid (Pr_2O_3) und Neodymoxid (Nd_2O_3) verwendet.
- 15 Von den Metallen der Gruppe VIII des Periodensystems werden bevorzugt Palladium und Platin verwendet.

Man kann die Katalysatoren in reiner Form oder auf einem inerten Träger verwenden. Als inerte Träger lassen sich beispielsweise Aluminiumoxid, Aluminiumsilikat, Aktivkohle, Magnesiumsilikat und Siliciumdioxid, wie Kieselgel oder Kieselgur verwenden. Vorzugsweise werden Träger auf Basis Aluminiumoxid oder Böhmit verwendet. Der Gehalt an den Oxiden oder Phosphaten der seltenen Erdmetalle oder der Metalle Mg, Al, Zn oder Ti, bezogen auf das Trägermaterial, kann von 0,5 bis 20 Gew.% variieren. Der Gehalt an den Metallen der Gruppe VIII des Periodensystems, bezogen auf das Trägermaterial, kann bei Palladium und Platin z.B. zwischen 0,05 und 5 Gew.% schwanken. Bei Verwendung von Ni oder Co ist ein Gehalt von z.B. 1 bis 30 Gew.% zweckmäßig.

- 30 Das Aufbringen der aktiven Komponenten auf den Träger kann entweder getrennt oder aber gemeinsam nach Vermengung erfolgen. Desweiteren kann es durch Aufbringen erst im Reaktor erfolgen.

- 35 Die nach dem Verfahren der Erfindung erhältlichen Ketone sind interessante Lösungsmittel sowie Riechstoffe und Pharma-Vorprodukte.

Beispiel 1

- 40 Als Apparatur dient ein mit Kontakttabletten gefüllter 2,5 l-Rohrreaktor: Die Kontakttabletten haben einen Durchmesser von 4 mm und besitzen folgende Zusammensetzung: 0,5 Gew.% Palladium, 5 Gew.% Praseodymoxid auf -Alu-

-7-

3319430

miniumoxid. Über den Kontakt leitet man pro Liter Kontakt und pro Stunde bei einem Druck von 25 bar (H_2 -Atmosphäre) und $180^\circ C$ 1 l eines Gemisches aus 73 Gew.% Aceton und 27 Gew.% 2-Ethylpropenal, das 2 ppm Hydrochinon enthält. Der Reaktionsaustrag enthält:

05

Aceton	44	Gew. %
2-Ethylpropenal	0,2	"
2-Methylbutanal	2,2	"
Isopropanol	0,2	"
10 2-Methylbutanol	0,1	"
4-Methyl-2-pentanon	1,8	"
5-Methyl-2-heptanon	45	"
5-Methyl-3-hepten-2-on	0,8	"
3,9-Dimethyl-6-undecanon	3,1	"

15

Beispiel 2

In einem Hydrierautoklaven werden 470 g 3-Methyl-2-butanon, 420 g 3-Methyl-2-butenal und 50 g eines heterogenen Katalysators, der 1 Gew.% Palladium auf Magnesiumoxid enthält, unter Stickstoff vorgelegt. Nach Spülen mit Wasserstoff wird bei Raumtemperatur 20 bar H_2 -Druck aufgepreßt. Man hydriert 3 Stunden bei $120^\circ C$ und 30 bar Wasserstoffdruck, 3 Stunden bei $160^\circ C$ und 40 bar Wasserstoffdruck und 6 Stunden bei $200^\circ C$ und 50 bar Wasserstoffdruck. Nach Abtrennen des Katalysators erhält man 625 g 2,7-Dimethyl-3-octanon, das entspricht einer Selektivität (bezogen auf das Methylbutenal) von 80 % der Theorie.

Beispiel 3

30 In einem Autoklaven werden unter Stickstoff 87 g Aceton (1,5 Mol), 63 g 2-Ethyl-2-hexenal (0,5 Mol) sowie 8 g eines Heterogenkatalysators, der 0,7 Gew.% Palladium und 3 Gew.% CeO_2 auf Aluminiumoxid enthält, vorgelegt. Dann wird mit Wasserstoff gespült und ein Wasserstoffdruck von 20 bar aufgepreßt. Man hydriert jeweils 3 Stunden bei $90^\circ C$ /25 bar Wasserstoffdruck, $150^\circ C$ und 50 bar sowie $190^\circ C$ und 55 bar Wasserstoffdruck. Nach Abtrennen des Katalysators erhält man durch Aufdestillation 64 g 5-Ethyl-2-nonanon, das entspricht einer Selektivität (bezogen auf Ethylhexenal) von 75 %.